

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 5/00, C08L 53/02 // (C08K 5/00, 5:13, 5:524, 5:15)		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/17886
A1		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Juni 1996 (13.06.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04614		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(22) Internationales Anmeldedatum: 23. November 1995 (23.11.95)		
(30) Prioritätsdaten: P 44 43 361.1 6. December 1994 (06.12.94) DE		
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NIESSNER, Norbert [DE/DE]; Buhl'scher Hof 10, D-67159 Friedelsheim (DE). NAEGELE, Paul [DE/DE]; Zanderstrasse 43, D-67166 Otterstadt (DE). BENEDIX, Franz [DE/DE]; Autharstrasse 44, D-67166 Otterstadt (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(54) Title: STABILIZED STYRENE/BUTADIENE BLOCK COPOLYMERS		
(54) Bezeichnung: STABILISIERTE STYROL/BUTADIEN-BLOCKCOPOLYMERE		
(57) Abstract <p>Disclosed is a molding composition made from linear or star-shaped styrene/butadiene block copolymers produced by anionic polymerization, of general structure (A)_m-X, wherein A is a block copolymer section consisting of at least one polystyrene block with a molecular mass of 3,000 to 230,000 (g/mol) and a polybutadiene block with a molecular mass of 2,000 to 30,000 (g/mol), with A having a total molecular mass of 5,000 to 300,000 (g/mol), the block transitions are sharp or blurred and, to prevent decomposition due to light, atmospheric oxygen and/or heat, the molding composition contains 0.01 to 1 wt.% α-tocopherol, 0.1 to 2 wt.% organic phosphite of the general formula RO₃P, in which R is alkyl, aryl or cycloalkyl, and 0.01 to 2 wt.% sterically hindered phenol.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Formmasse aus durch anionische Polymerisation zugänglichen linearen oder sternförmigen Styrol/Butadien-Blockcopolymeren der allgemeinen Struktur (A)_m-X, worin A einen Blockcopolymerabschnitt mit wenigstens einem Polystyrolblock der Molmasse 3000 bis 230000 (g/mol) und einem Polybutadienblock der Molmasse 2000 bis 30000 (g/mol) bedeutet, wobei A eine Gesamt molmasse von 5000 bis 300000 (g/mol) aufweist und die Blockübergänge scharf oder verschmiert sind, die gegen den Abbau durch Licht, Luftsauerstoff und/oder Wärme 0,01 bis 1 Gew.-% α-Tocopherol, 0,1 bis 2 Gew.-% eines organischen Phosphits der allgemeinen Formel RO₃P, in der R Alkyl, Aryl oder Cycloalkyl bedeutet, sowie 0,01 bis 2 Gew.-% eines sterisch gehinderten Phenols enthalten.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

STABILISIERTE STYROL/BUTADIEN-BLOCKCOPOLYMERE

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Mischung zur Stabilisierung von kautschukartigen oder steifen Styrol/Butadien-Blockcopolymeren und deren Gemischen mit weiteren Polymeren und deren Verwendung.

10

Viele polymere Werkstoffe (vor allem Thermoplaste) unterliegen Alterungserscheinungen, die während der Herstellung, der Lagerung, der Verarbeitung oder der Benutzung in unerwünschter Weise wirksam werden und im weitesten Sinne durch Oxidation verursacht werden. Besonders empfindlich sind olefinisch ungesättigte Polymere wie Natur- oder Polybutadien-Synthesekautschuk oder mit solchen Kautschuken zähmodifizierte Thermoplaste.

Die Thermoplaste verändern durch Oxidation ihr äußeres Erscheinungsbild (Transparenz, Farblosigkeit, Reißfreiheit) und verlieren mehr oder weniger parallel dazu ihre guten mechanischen Eigenschaften (Schlagzähigkeit, Reißdehnung, Zugfestigkeit). Im Extremfall wird ein Gebrauchsartikel gänzlich unbrauchbar.

20 Unter verschiedenen möglichen Stabilisierungsmethoden ist der Zusatz von Antioxidantien die allgemein übliche und am weitesten verbreitete Methode. Antioxidantien sind chemische Verbindungen, welche die Oxidation und die daraus resultierenden Alterungserscheinungen eines Polymeren verzögern können, wobei sie typischerweise selbst verändert werden.

Sie sind im allgemeinen schon in geringen Mengen wirksam und werden zweckmäßigerweise einem Polymeren möglichst frühzeitig bei dessen Herstellung zugegeben (R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoff-Additive, 2. Aufl., 1983, S. 2 ff., Carl Hanser Verlag München).

Den höchsten Anteil am Antioxidantienverbrauch haben, neben den Polyolefinen, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS) und schlagfestes Polystyrol (SB).

Man unterscheidet bei den Antioxidantien nach ihrem Wirkmechanismus zwischen primären und sekundären Antioxidantien. Die wichtigsten primären Antioxidantien sind sogenannte sterisch gehinderte Phenole, daneben sekundäre aromatische Amine. Letztere spielen speziell bei hellfarbigen Thermoplasten wegen ihrer Neigung, die

45

stabilisierten Produkte zu verfärben, nur eine untergeordnete Rolle.

Primäre Antioxidantien sollen als Radikalfänger wirken, während
5 die Wirkung der sekundären (Phosphite, Thioether) auf ihrer Fähigkeit, Hydroperoxide zu zersetzen beruhen soll. In der Praxis werden häufig synergistisch wirkende Mischungen aus primären und sekundären Antioxidantien angewendet.

10 Die im Handel befindlichen sog. sterisch gehinderten Phenole weisen eine große strukturelle Vielfalt auf: Beispielsweise werden Thiobisphenole, Alkylidenbisphenole, Alkylphenole, Hydroxybenzylverbindungen, Acylaminophenole oder Hydroxyphenylpropionate verwendet. Auf die o.g. Übersicht von Gächter/Müller wird im ein-
15 zeln verwiesen.

Für Polymere, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen, müssen Stabilisatoren verwendet werden, die gesundheitlich unbedenklich sind, am besten solche, die auch in natürlichen Lebensmitteln
20 vorkommen. α -Tocopherol (Vitamin E), das zu den sterisch gehinderten Phenolen gehört, wurde bereits als effizienter Stabilisator beschrieben:

EP 384,472 beschreibt die Verwendung von α -Tocopherol für Verpackungsmaterial aus Polystyrol in Verbindung mit Lichtschutzmit-
25 teln.

EP 408,693 beschreibt Stabilisatormischungen für Styrolpolymere aus α -Tocopherol und Mono/Di/Triglyceriden.

30

Einen Einfluß auf das Oxidationsverhalten von Thermoplasten hat neben dem chemischen Aufbau auch deren morphologische Struktur: Zylinder- und Lamellenmorphologie findet man insbesondere bei Blockcopolymeren, z. B. aus Styrol und Butadien. Im Gegensatz zu
35 den sich von der Kugelform ableitenden Morphologien schlagzäh modifizierender Kautschuke (Zellenteilchen-, Kapselteilchen-, Tropfenteilchen- oder Fadenteilchenmorphologie) wie sie bei gewöhnlichem schlagzähem Polystyrol (HIPS) oder Acrylnitril-Butadien-Styrol-(ABS-)Polymeren auftritt, bildet bei Blockcopolymeren die
40 Kautschukphase einen molekularen Bestandteil, der bei der Verarbeitung einer erheblichen mechanischen Belastung ausgesetzt ist: Durch die unmittelbare chemische Verknüpfung mit der Hartphase werden Spannungen in der Kautschukphase schlecht abgebaut und damit die thermisch-oxidative Schädigung deutlich begünstigt.

45

3

Blockcopolymere mit dem V rhalten von schlagzähen Thermoplasten sind durch anionische Polymerisation leicht zugänglich (vgl. z.B. M. Szwarc: Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes, John Wiley Publ. 1968).

5

Zu diesen Blockcopolymeren gehören sternförmig verzweigte oder lineare Styrol/Butadien-Blockcopolymerisate mit überwiegendem Styrolanteil, wie sie z.B. in US 3 639 517 (70 bis 95 % Styrol, 5 bis 30 % Butadien), DE 25 50 227 und DE 25 50 226 (60 bis 95 %

10 Styrol, 5 bis 40 % Butadien) beschrieben werden, aber auch solche mit überwiegendem Butadienanteil, wie sie z.B. unter den Handelsmarken Cariflex® der Fa. Shell oder Finaprene® der Fa. Fina Chemicals im Handel sind.

15 Aufgabe der Erfindung ist die Stabilisierung von anionisch hergestellten Styrol/Butadien-Blockcopolymeren der vorstehenden Art. Es wurde gefunden, daß eine Mischung eines organischen Phosphits mit α -Tocopherol und einem sterisch gehinderten Phenol in Styrol/Butadien-Blockcopolymeren hervorragend als Stabilisator wirkt.

20

Unmittelbarer Erfindungsgegenstand sind Formmassen aus durch anionische Polymerisation zugänglichen Styrol/Butadien-Blockcopolymeren der allgemeinen Struktur

25

$$(A)_m - X$$

in der A einen Blockcopolymerabschnitt aus wenigstens je einem Polystyrolblock der Molmasse 3000 bis 230000 [g/mol] und einem Polybutadienblock der Molmasse 2000 bis 30000 [g/mol] bedeutet,

30 wobei die Gesamtmolmasse von A : 50000 bis 300000 [g/mol] ist, die Blockübergänge scharf oder verschmiert sind und die Sternastzahl m 3 bis 15 ist, und/oder eines linearen Styrol/Butadien-Blockcopolymeren mit mindestens 2 Polystyrolblöcken und mindestens einem Polybutadienblock, wobei die vorstehenden Molge-

35 wichtsangaben gelten, die eine gegen den Abbau durch Licht, Luft-sauerstoff und/oder Wärme stabilisierende Menge von, bezogen auf das Blockcopolymere, 0,01 bis 1 Gew. % α -Tocopherol, 0,1 bis 2 Gew.-% eines organischen Phosphits der allgemeinen Formel RO_3P , in der R Alkyl, Aryl oder Cycloalkyl bedeutet sowie 0,01 bis 2

40 Gew.-%, eines sterisch gehinderten Phenols der allgemeinen Formel(2) enthalten.

Erfindungsgegenstand sind weiterhin Formmassen der vorstehend genannten Art aus symmetrisch oder insbesondere unsymmetrisch

45 sternförmig verzweigten Styrol/Butadien-Blockcopolymeren der allgemeinen Struktur $(A)_m - X - (B)_p$, in der A einen Blockcopolymerabschnitt aus wenigstens je einem Polystyrolblock der Molmasse 3000

- bis 230000 [g/mol] und einem Polybutadienblock der Molmasse 2000 bis 30000 [g/mol] und B einen Blockcopolymerabschnitt aus wenigstens je einem Polystyrolblock der Molmasse 2000 bis 60000 [g/mol] und einem Polybutadienblock der Molmasse 2000 bis 30000 [g/mol] bedeutet, wobei die Gesamtmolmasse von A: 5000 bis 250000 [g/mol] und die von B: 5000 bis 75 000 [g/mol] ist, die Blockübergänge scharf oder verschmiert sind und die Sternastzahl $m + n$ insgesamt 3 bis 15 ist, mit der Maßgabe, daß $n \leq p$ ist, und der Polystyrolblock des Abschnitts A mindestens die 1.5-fache Molmasse des Polystyrolblocks des Abschnitts B aufweist.
- Erfindungsgemäß stabilisierte Styrol/Butadien-Blockcopolymere umfassen demnach sowohl lineare Styrol/Butadien-Blockcopolymere (also z.B. solche mit mindestens 2 Polystyrol-Blöcken und mindestens einem Polybutadien-Block), wobei die vorstehenden Molmassenangaben gelten, als auch symmetrisch oder - bevorzugt - unsymmetrisch - sternförmig aufgebaute Styrol/Butadien-Blockcopolymere die eine gegen den Abbau durch Licht, Luftsauerstoff und/oder Wärme stabilisierende Menge von, bezogen auf das Blockcopolymer, 0,01 bis 1 Gew.-% α -Tocopherol, 0,1 bis 2 Gew.-% eines organischen Phosphits der allgemeinen Formel $(RO)_3P$, in der R gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkyl-Reste sein können, sowie 0,01 bis 2 Gew.-%, eines Phenols der allgemeinen Formel (2) enthalten.
- Nach einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform kann zusätzlich eine wirksame Menge von, bezogen auf das organische Phosphit, bis zu 5 Gew.-% eines Amins enthalten sein. Triisopropanolamin ist hierbei besonders bevorzugt.
- Auch Mischungen erfindungsgemäßer Blockcopolymerer mit anderen thermoplastisch verarbeitbaren Polymeren werden bei der Verarbeitung durch Zusatz der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination von α -Tocopherol, Phosphit und Phenol wirksam geschützt. Die nachstehenden Mengenangaben für die Stabilisatoren beziehen sich auf die in solchen Mischungen vorhandene Menge an Blockcopolymeren; wenn die polymeren Mischungspartner ihrerseits in stabilisierter Form üblich sind, beziehen sich die Mengenangaben auf die Gesamtmenge an Polymeren, soweit nicht bereits andere Stabilisatoren in den Mischungspartnern verwendet worden sind.
- Die Gesamtmenge an Stabilisatoren liegt i. a. bei höchstens 5 Gew.-%.
- α -Tocopherol wird in einer Konzentration von 0.01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0.1 bis 0.5 Gew.-% angewandt. Es kann den Polymeren in jeder bekannten bzw. üblichen Art und Weise beigemischt werden, z.B. in reiner Form direkt bei der Verarbeitung, durch Vormischen von Antioxidans und unstabilisiertem Polymergranulat,

5

durch Vormischen von Antioxidans und Polymerisat in Lösung und gemeinsamen Lösungsmittelentzug (Entgasung) oder in Form eines Konzentrats (Masterbatch).

- 5 Das organische Phosphit der allgemeinen Formel $(RO)_3P$ wird in einer Menge von 0.1 bis 2 Gew.-% vorzugsweise von 0.2 bis 1 Gew.-% zugesetzt. Besonders wirksame Verbindungen sind beispielsweise Verbindungen, in denen R gleiche oder verschiedene Alkyl-, Alkylaryl-, Aryl- oder Cycloalkyl-Reste bedeutet. Bei-
- 10 spiele sind Trimethylphosphit, Triphenylphosphit, Tris(nonylphenyl)phosphit, Tris(2,4-dimethyl-phenyl)phosphit, Diphenyldicylphosphit, Didecylphenyl-phosphit, Phenyl-di(2-ethylhexyl)phosphit, Methyldiphenylphosphit, Phenyl-dicyclohexylphosphit, Diisopropylphenylphosphit, Diethyl-phenylphosphit,
- 15 Di(2-ethylcyclohexyl)-n-butylphosphit, 3-Cyclopentylpropyl-diethyl-phosphit. Bevorzugt wird Tris(nonylphenyl)-phosphit (TNPP) eingesetzt.

- Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das organi-
- 20 sche Phosphit seinerseits durch Zusatz einer Aminverbindung stabilisiert, insbesondere wird Triisopropanolamin in einer Menge von 0.1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% organisches Phosphit zugesetzt, das somit im Copolymerisat nur in ganz geringer Menge vorhanden ist.

25

- Das sterisch gehinderte Phenol wird in einer Menge von 0.01 bis 2, vorzugsweise 0.05 bis 0.5 Gew.-% zugesetzt. Sterisch gehinderte Phenole sind Verbindungen mit Phenolstruktur, die in Nachbarstellung (2,6-Stellung) zum phenolischen Hydroxylrest alkyl-
- 30 substituiert sind, wobei Alkyl in diesem Falle bevorzugt tertiär-Butyl (t-Butyl) oder Alkyl-t-butyl bedeutet.

- Beispielsweise sind folgende Verbindungen geeignet, die z.T. außer der typischen Phenolstruktur noch Strukturelemente aufweisen,
- 35 die nach einem anderen Mechanismus stabilisierend wirken:

- 2,6-Dimethylphenol, 2,6-Di-t-butyl-phenol, 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol, n-Octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, Tetrakis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)pro-
- 40 pionyloxymethyl]methan, 2-(2-Hydroxy-3-t-butyl-5-methylbenzyl)-4-methyl-6-t-butylphenylacrylat, 2-(2-hydroxy-3-t-butyl-5-methylbenzyl)-4-methyl-6-t-butylphenylmethacrylat, 2-(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-4-methylphenylmethacrylat, 2-(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-4-methylphenylacrylat,
- 45 4-(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)phenylacrylat, 2-(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)phenylmethacrylat, 2,6-Bis(2-hydroxy-3-t-butyl-5-methylbenzyl)-4-methylphenylmethacrylat. Besonders bevor-

zugt sind 2-(2-Hydroxy-3-t-butyl-5-methylbenzyl)-4-methyl-6-t-butyl-phenylacrylat, 2,6-Di-t-butylphenol und n-Octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat.

- 5 In α -Stellung nur einfach substituierte oder unsubstituierte Phenole sind nur begrenzt verwendbar, da sie bei der Verarbeitung zu deutlichen Gelbfärbungen führen können.

- Außerdem können weitere Zusätze vorhanden sein, wie polare und
- 10 unpolare Wachse (nieder- bis mittelmolekulare Polyolefine, langkettige Amide, Stearin-, Myristin-, Laurin-, Palmitinsäureester, -salze, -säureamide), oder auch weitere anorganische und/oder organische Stabilisatoren. Beispielfhaft seien genannt: Bis-steauroylethylendiamin, Calciumstearat, Zinkstearat, Erucasäureamid,
- 15 Mikrohartwachs (z. B. Be Square® der Fa. Petrolite Polymers) oder Mineralöl. Weiterhin enthalten können sein: zusätzliche, nicht phenolische und nicht phosphitische Stabilisatoren, UV-Stabilisatoren, "HALS"-(hindered amine light stabilizer)-Verbindungen, Pigmente, Farbstoffe und Füllstoffe.

20

Als weitere Mischungskomponenten können zusätzlich zu den beschriebenen Styrol/Butadien-Blockcopolymeren, insbesondere in Mischung mit Polystyrol (nicht kautschukmodifiziert und/oder kautschukmodifiziert) beispielsweise noch eingesetzt werden:

25

Styrol/Acrylnitril-Copolymere, Polycarbonat, Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Styrol/(Meth)acrylat-Copolymere.

- Die genannten Mischungen können unter den üblichen Bedingungen
- 30 verarbeitet werden.

- Unter Verarbeitung werden dabei alle üblichen Methoden verstanden, mit denen thermoplastisch verarbeitbare Polymere aufgeschmolzen und umgeformt werden, z. B. mittels Extrudern, Spritz-
- 35 gußmaschinen, Knetern usw.

- Die Prüfung der Verarbeitungsstabilität kann im Falle der Styrol/Butadien-Blockcopolymeren mit Zylinder- und Lamellenmorphologie z. B. mit Hilfe des als Rheograph 2000 bekannten Meßgeräts der
- 40 Fa. Göttfert, Buchen durchgeführt werden.

- Dabei wird das Polymerisat ähnlich wie bei der Extruder- oder Spritzgußverarbeitung als Schmelze durch eine Düse gedrückt und bei konstanter Schmelzetemperatur (in diesem Fall 270°C) und kon-
- 45 stanter Schergeschwindigkeit (in diesem Fall $1,44 \cdot 10^{-1} \text{ sek}^{-1}$) der Extrusionsdruck gemessen. Im Verlauf der Meßzeit setzt infolge thermisch-oxidativer Schädigung des Polymerisats die Vernetzung

der Kautschukphase ein. Dadurch steigt die Schmelzeviskosität und damit auch der Extrusionsdruck an. Diese Methode wird bei der Bewertung des Stabilisierungserfolgs in den nachstehenden Beispielen angewendet.

5

Die Wirkung eines Stabilisators kann an einem mehr oder weniger stark verzögerten Anstieg des Extrusionsdrucks im Vergleich zum nicht bzw. nicht erfindungsgemäß stabilisierten Polymer erkannt werden. Nach einer Vorlaufzeit von 6 min ab Extrusionsbeginn wird
 10 über längere Zeit der Extrusionsdruck p gemessen. Als Maß für die Verarbeitungsstabilität gilt die Zeit t [min], die erforderlich ist um eine bestimmte Druckdifferenz, den sogenannten Vernetzungsdruck P_v von 10 bar aufzubauen. Dabei bedeutet längere Dauer eine bessere Stabilisierung im Vergleich zu Proben, deren Extrusionsdruck in kürzerer Zeit 10 bar erreicht.
 15

Beispiele und Vergleichsversuche

Nach der DE-PS 25 50 227, Beispiel 1, wurde ein sternförmig verzweigtes Styrol/Butadien-Blockcopolymerisat hergestellt. Die Viskositätszahl (VZ) lag bei 83.5 ml/g. Abweichend von dieser
 20 Vorschrift wurde das Polymerisat jedoch nicht mit Methanol ausgefällt, sondern unmittelbar mit den in der Tabelle 1 aufgeführten Stoffen versetzt und erst danach durch schonendes Extrudieren bei
 25 200°C das Lösungsmittel entfernt ("entgast") und granuliert.

Als Phosphit wurde handelsübliches Trisnonylphenylphosphit (TNPP) und als sterisch gehindertes Phenol in der ersten Versuchsreihe ("Phenol 1") *t*-butyl-6-(3-*t*-butyl-2-hydroxy-5-methyl-
 30 benzyl)-4-methylphenylacrylat - unter der Bezeichnung Irganox 3052 im Handel - und in einer weiteren Versuchsreihe ("Phenol 2") *n*-Octadecyl-3-(3, 5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (Handelsprodukt Irganox® 1076) verwendet. Irganox ist ein eingetragenes Warenzeichen der Fa. Ciba-Geigy AG, Basel.

35

Tabelle 1

Bsp./Vgl.	1	2'	V1	V2	V3
40 α -Tocopherol [%]	0,05	0,05	-	-	0,3
Phenol 1 [%]	0,25	-	0,35	-	-
Phenol 2 [%]	0-	0,25	-	0,35	-
Phosphit [%]	0,45	0,45	0,85	0,85	0,4
45 Meßzeit t [min]	88	41	84	26	67

8

Man erkennt aus der Tabelle: Gegenüber einer erfindungsgemäßen Kombination erreicht man mit den bekannten - einzeln oder in bekannter Kombination angewendeten - Stabilisatoren bei vergleichbarer Menge nur eine verschlechterte Stabilisierung. Um eine vergleichbar gute Stabilisierung zu erreichen, muß eine erheblich größere Menge des bzw. der Stabilisatoren aufgewendet werden.

10

15

20

25

30

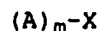
35

40

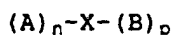
45

Patentansprüche

1. Formmasse aus durch anionische Polymerisation zugänglichen
 5 Styrol/Butadien-Blockcopolymeren der allgemeinen Struktur



- 10 in der A einen Blockcopolymerabschnitt aus wenigstens je einem Polystyrolblock der Molmasse 3000 bis 230000 [g/mol] und einem Polybutadienblock der Molmasse 2000 bis 30000 [g/mol] bedeutet, wobei A eine Gesamtmolmasse von 5000 bis 300000 [g/mol] aufweist, die Blockübergänge scharf oder verschmiert sind und die Sternastzahl m: 3 bis 15 ist, und/
 15 oder eines linearen Styrol/Butadien-Blockcopolymeren mit mindestens 2 Polystyrolblöcken und mindestens einem Polybutadienblock, wobei die vorstehenden Molgewichtsangaben gelten, enthaltend eine gegen den Abbau durch Licht, Luftsauerstoff und/oder Wärme stabilisierende Menge von, bezogen auf das
 20 Blockcopolymer, 0,01 bis 1 Gew.-% α -Tocopherol, 0,1 bis 2 Gew.-% eines organischen Phosphits der allgemeinen Formel RO_3P , in der R Alkyl, Aryl oder Cycloalkyl bedeutet, sowie 0,01 bis 2 Gew.-%, eines sterisch gehinderten Phenols.
- 25 2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Styrol/Butadien-Blockcopolymeren die allgemeine Struktur



- 30 aufweisen, in der A einen Blockcopolymerabschnitt aus wenigstens je einem Polystyrolblock der Molmasse 3 000 bis 230000 [g/mol] und einem Polybutadienblock der Molmasse 2000 bis 30000 [g/mol] und B einen Blockcopolymerabschnitt aus wenigstens je einem Polystyrolblock der Molmasse 2000 bis
 35 60000 [g/mol] und einem Polybutadienblock der Molmasse 2000 bis 30000 [g/mol] bedeutet, wobei A eine Gesamtmolmasse von 5000 bis 250000 [g/mol] und B eine solche von 5000 bis 75000 [g/mol] aufweist, die Blockübergänge scharf oder verschmiert sind und die Sternastzahl $n + p$ insgesamt 3 bis 15
 40 ist, mit der Maßgabe, daß $n \leq p$ ist und der Polystyrolblock des Abschnitts A mindestens die 1.5-fache Molmasse des Polystyrolblocks des Abschnitts B aufweist.
3. Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das organische Phosphit, eines organischen
 45 Phosphit stabilisierenden Amins.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.

PCT/EP 95/04614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K5/00 C08L53/02 //(C08K5/00,5:13,5:524,5:15)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO,A,95 34600 (BASF AG) 21 December 1995 see page 3, line 5 - line 25 see claims 1,2; examples ---	1,2
P,X	US,A,5 384 349 (W.J. TREPKA) 24 January 1995 siehe "run 103" - "run 105" in table 1 for example 1 see column 2, line 32 - line 33 see column 3, line 28 - line 30 ---	1,2
A	EP,A,0 263 524 (BASF AG) 13 April 1988 see page 4, line 15 - line 23 see page 6, line 25 - line 40 see claims 1-3 --- -/-	1,2

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 March 1996

Date of mailing of the international search report

21. 03. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/EP 95/04614

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>GB,A,2 260 764 (SANDOZ LTD.) 28 April 1993 see page 10, paragraph 2 see claims 1-4,8,12; examples -----</p>	1,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/EP 95/04614

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9534600	21-12-95	DE-A- 4420769	21-12-95
US-A-5384349	24-01-95	NONE	
EP-A-263524	13-04-88	DE-A- 3634531	14-04-88
		DE-D- 3789414	28-04-94
		ES-T- 2061464	16-12-94
		JP-A- 63105060	10-05-88
		US-A- 4806580	21-02-89
GB-A-2260764	28-04-93	DE-A- 4233973	15-04-93
		FR-A- 2682392	16-04-93
		JP-A- 5214254	24-08-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 95/04614

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K5/00 C08L53/02 //(C08K5/00,5:13,5:524,5:15)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO,A,95 34600 (BASF AG) 21.Dezember 1995 siehe Seite 3, Zeile 5 - Zeile 25 siehe Ansprüche 1,2; Beispiele	1,2
P,X	US,A,5 384 349 (W.J. TREPKA) 24.Januar 1995 siehe "run 103" - "run 105" in Tabelle 1 zu Beispiel 1 siehe Spalte 2, Zeile 32 - Zeile 33 siehe Spalte 3, Zeile 28 - Zeile 30	1,2
A	EP,A,0 263 524 (BASF AG) 13.April 1988 siehe Seite 4, Zeile 15 - Zeile 23 siehe Seite 6, Zeile 25 - Zeile 40 siehe Ansprüche 1-3	1,2

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5.März 1996

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

2 1. 03. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 95/04614

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>GB,A,2 260 764 (SANDOZ LTD.) 28.April 1993 siehe Seite 10, Absatz 2 siehe Ansprüche 1-4,8,12; Beispiele -----</p>	1,3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. : Aktenzeichen

PCT/EP 95/04614

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9534600	21-12-95	DE-A- 4420769	21-12-95
US-A-5384349	24-01-95	KEINE	
EP-A-263524	13-04-88	DE-A- 3634531	14-04-88
		DE-D- 3789414	28-04-94
		ES-T- 2061464	16-12-94
		JP-A- 63105060	10-05-88
		US-A- 4806580	21-02-89
GB-A-2260764	28-04-93	DE-A- 4233973	15-04-93
		FR-A- 2682392	16-04-93
		JP-A- 5214254	24-08-93